1897
Lane Medical Library

Beiträge

zur

Kenntniss der Isoxazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche

mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

zugleich mit den angehängten Thesen

Sonnabend, den 16. Januar 1897, Mittags 12 Uhr

öffentlich verteidigen wird

Rudolf Uhlenhuth

aus Anklam.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Paul Köthner.

Herr Dr. phil. Hermann Metzner.

Halle a. S.

Buchdruckerei Otto Thiele (Hallesche Zeitung)

1896.

Beiträge

zur

Kenntniss der Isoxazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche

mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

zugleich mit den angehängten Thesen

Sonnabend, den 16. Januar 1897, Mittags 12 Uhr

öffentlich verteidigen wird

Rudolf Uhlenhuth

aus Anklam.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Paul Köthner.

Herr Dr. phil. Hermann Metzner.

Halle a. S.

Buchdruckerei Otto Thiele (Hallesche Zeitung)

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153703_0014

Seinem lieben Vater

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Westenberger[1]) untersuchte als der Erste die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigester und dessen Alkylderivate. Er erhielt dabei ölige Producte, die schwer oder nicht zu reinigen waren, da sie weder zum Krystallisieren gebracht, noch destilliert werden konnten. Auf Grund seiner Analysen erklärte er die Oele als Isonitrosoacetessigester oder β-Oximidobuttersäureester:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + NH_2OH = CH_3\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2COOC_2H_5 + H_2O$$

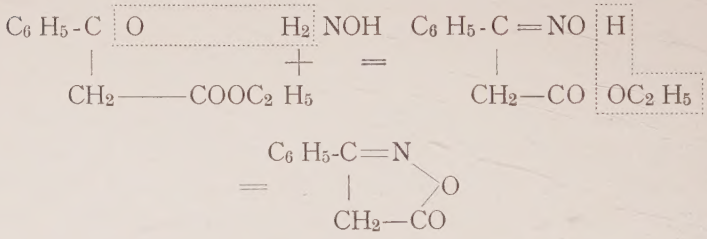
beziehungsweise aus alkylierten Acetessigestern:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CRR\text{-}COOC_2H_5 + NH_2OH = RCH_2\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CRR\text{-}COOC_2H_5 + H_2O$$

Durch Behandlung des Isonitrosoacetessigesters mit Kali will er dann die β-Oximidobuttersäure $CH_3\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CH_2\text{-}COOH$ in harten, schwer löslichen Krystallen erhalten haben, die

[1]) B. 16, 2996.

bei 140° schmelzen. Claisen[1]) nahm mehrere Jahre später die Untersuchung Westenbergers wieder auf. Ihm gelang es bei Anwendung von Benzoylessigester an Stelle des Acetessigesters mit Hydroxylamin ein in Nadeln krystallisierendes Einwirkungsproduct zu isolieren. Dieser Körper stellte jedoch, wie die Analyse bewies, nicht den Isonitrosobenzoylessigester dar, sondern er war aus Hydroxylamin und Benzoylessigester unter Wasser und gleichzeitiger Alkohol-Abspaltung zu Stande gekommen, so dass ihm eine den Lactonen Fittig's oder Pyrazolonen Knorr's entsprechende Constitution zukommen musste.



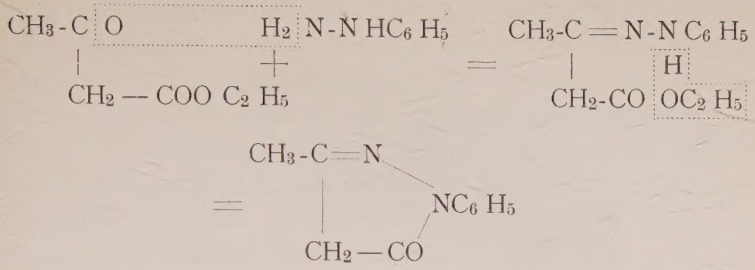
Phenylisoxazolon.

Die Lactone entstehen aus γ-Oxysäuren durch innere Anhydridbildung, so dass in ihnen zwei in γ-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom unter Ringschliessung verbunden sind:

γ-Oxybuttersäure. Butyrolacton.

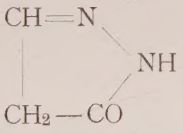
Von den aus Hydrazin und Acetessigester dargestellten Pyrazolonen unterscheiden sich die Isoxazolone dadurch, dass sie an Stelle des Imids ein Sauerstoffatom enthalten:

[1]) B. 24. 140. Dort siehe auch über die von Claisen dargestellten Derivate des Phenylisoxazolons.

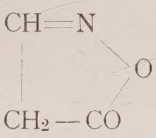


Phenylmethylpyrazolon.

Um an diese Analogie mit den Pyrazolonen zu erinnern, gab Claisen dem isolierten Körper den Namen Phenylisoxazolon. Ihm liegt als Muttersubstanz das Isoxazolon zu Grunde, wie dem Phenyl-methylpyrazolon das Pyrazolon.



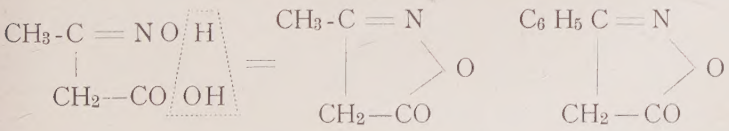
Pyrazolon.



Isoxazolon.

Hantzsch[1]) untersuchte dann das Verhalten des Acetessigesters selbst gegen Hydroxylamin von neuem. Doch gelang es ihm nicht, die von Westenberger beschriebene Isonitrosobuttersäure zu isolieren. Hantzsch hält die Existenz der freien Säure überhaupt für unwahrscheinlich, weil dieselbe sogleich in das innere Anhydrid übergehe.

Da das in gleicher Weise aus Benzoylessigester und Hydroxylamin erhaltene innere Anhydrid Phenylisoxazolon genannt wurde, so bezeichnete er den neuen Körper mit Methylisoxazolon.

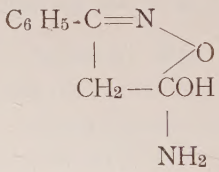


Isonistrosobutters. Methylisoxazolon. Phenylisoxazolon.

[1]) B. 24. 495.

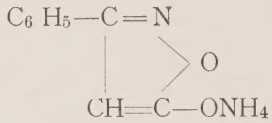
In der wässrigen Lösung des Methylisoxazolons glaubt jedoch Hantzsch wegen der stark sauren Reaction derselben eine Lösung und in den Salzen des Methylisoxazolons Salze der Isonitrosobuttersäure vor sich zu haben.[1]) Auch über das Phenylisoxazolon hat Hantzsch weiter gearbeitet. So giebt er eine treffliche Vorschrift für die Gewinnung des Phenylisoxazolons. Auch hat er von demselben Körper eine additionelle Verbindung mit NH_3 dargestellt; doch lässt er es unentschieden, ob sie

analog dem Aldehydammoniak



konstituiert

oder als ein echtes Ammoniumsalz



aufzufassen sei[2]).

Neuerdings ist es R. Schiff[3]) gelungen, auch das als erstes Product bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigester entstehende Oxim $CH_3\text{-}C(=NOH)\text{-}CH_2\,COO\,C_2\,H_5$ zu isolieren.

Das Wesentliche in der von ihm gegebenen Vorschrift ist die Anwendung einer schwachen Base (Anilin) zum frei machen des Hydroxylamins.

Gelegentlich einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung beobachtete Professor Volhard, dass das aus Diphenylacetessigester und Hydroxylamin entstehende Benzylphenylisoxazolon mit Ammoniak und Anilin in fast quantitativer Ausbeute schön

---

[1]) siehe pag. 22 und 26.

[2]) Ueber die Einwirkung von conc. Salzsäure und Schwefelsäure auf Phenylisoxazolon sieh. B. 24, 495—503.

[3]) B. 28. 2731. u. pag. 21.

krystallisierende Verbindungen bildet, die durch die Analyse als Additionsproducte erkannt wurden, und mit Eisenchlorid ein gut krystallisierendes Oxydationsproduct liefert. Er vermuthete, dass die Fähigkeit sich mit Aminen zu verbinden und die Oxydierbarkeit durch Eisenchlorid allen Isoxazolonen gemeinsam sein möchten, und veranlasste mich daher, vornehmlich nach dieser Seite hin auch andere entweder schon dargestellte oder doch leicht zu erhaltende Isoxazolone zu untersuchen; zugleich aber auch das chemische Verhalten dieser Körper überhaupt, von dem verhältnissmässig wenig bekannt ist, eingehender zu verfolgen.

In vorliegender Arbeit sind für die Untersuchung die schon bekannten Phenyl- und Methylisoxazolone und die von mir zuerst rein dargestellten Dimethyl- und Methyl-aethylisoxazolone herangezogen worden.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind kurz folgende:

Die Isoxazolone sind schön krystallisierende Körper von weisser Farbe.

Der Schmelzpunkt wird durch eingeführte Alkoholradicale erniedrigt

	Smp.		
Phenylisoxazolon	152°	Methylester 78°	Aethylester 76°
Methylisoxazolon	169—70°	Methylester 74—75	Aethylester 90—91
Dimethylisoxazolon	123—24°		
Methyl-aethylisoxazolon	50°		

und die Löslichkeit vergrössert. Die Isoxazolone reagieren in wässriger Lösung stark sauer. Sie sind unter Bildung von Salzen in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich und zersetzen die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte; auf die Oxyde der Schwermetalle wirken sie nicht ein. Aus der alkalischen Lösung wird Phenylisoxazolon schon durch Essigsäure gefällt; die anderen drei Isoxazolone erst durch Mineralsäuren. Mit Ammoniak und Aminen (nicht mit allen) bilden Phenyl- und Methylisoxazolon beständige, Dimethyl- und Methylaethylisoxazolon unbeständige Salze. Von

den Salzen sind die der Alkali- und Erdalkalimetalle, ebenso wie die Ammoniaksalze in Wasser leicht, die der Schwermetalle schwer oder gar nicht löslich.

Die Salze leiten sich nicht von den Hydroxysäuren ab, als deren Anhydride die Isoxazolone aufgefasst werden können, sondern von den Isoxazolonen selbst, aus denen sie durch Umtausch eines Wasserstoffatomes gegen ein Aequivalent Metall entstehen.

Die Zusammensetzung der Salze ist jedoch keineswegs bei den verschiedenen Isoxazolonen ganz analog.

Das Phenylisoxazolon unterscheidet sich in mannigfacher Weise von den Isoxazolonen, die Alkoholradicale als Substituenten enthalten.

1. Salze des Phenylisoxazolons entstehen, indem das einfache Molekül Isoxazolon ein Wasserstoffatom gegen ein Aequivalent Metall, Alkyl oder Ammonium austauscht, bezw. Amin anlagert.

$$C_9 H_7 O_2 N + KOH = C_9 H_6 O_2 NK + H_2 O.$$

2. Salze des Methylisoxazolons entstehen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im doppelten Molekül Isoxazolon durch ein Aequivalent Metall, Alkyl oder Ammonium, und zwar sind die zwei Moleküle Isoxazolon unter Austritt von einem Molekül Wasser miteinander verbunden.

$$2C_4 H_5 O_2 N + KOH = C_8 H_7 O_3 N_2 K + 2H_2 O$$

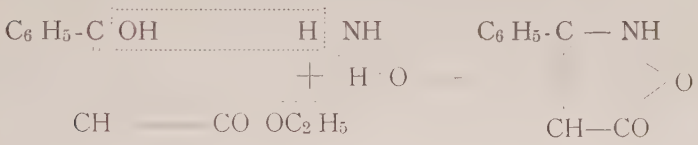
3. und 4. Salze des Dimethyl- und Methylaethylisoxazolons entstehen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im einfachen oder doppelten Molekül Isoxazolon.

a. $C_5 H_7 O_2 N + AgNO_3 + NH_3 = C_5 H_6 O_2 N Ag + NH_4 NO_3$
Dimethylisoxazolon — neutrales Ag-Salz.

b. $2C_5 H_7 O_2 N + Ag NO_3 = C_5 H_6 O_2 N Ag + C_5 H_7 O_2 N + HNO_3$
Dimethylisoxazolon — saures Ag-Salz.

Analog ist die Bildung der Silbersalze des Methylaethylisoxazolons.

Das durch Metall, Alkyl oder Ammonium ersetzbare Wasserstoffatom ist an Stickstoff gebunden, denn der aus dem Silbersalz des Phenylisoxazolons dargestellte Methylester spaltet bei der Verseifung mittelst Kalilauge Methylamin ab[1]). Man muss daraus schliessen, dass die Acylessigester bei Einwirkung auf Hydroxylamin als Hydroxylverbindungen reagieren, um Phenylisoxazolon zu bilden,



so wie der Acetessigester bei der Einwirkung auf Phenylhydrazin oder auf Phenol zur Bildung von Phenylmethylpyrazolon bezw. von Methylcumarin.

Durch Eisenchlorid werden die untersuchten Isoxazolone sämmtlich oxydiert, da das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduciert wird; doch ist es nicht gelungen, die Oxydationsprodukte zu isolieren.

[1]) Siehe p. 19.

I.

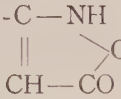
Ueber das Phenylisoxazolon.

Da ich mir den zur Bereitung des Phenylisoxazolons nöthigen Benzoylessigester selbst darstellte, so begrüsste ich Claisen's [1]) schöne Vorschrift mit Freuden, die mir gestattete, in verhältnismässig kurzer Zeit eine genügende Menge des Esters darzustellen; zumal da bei der sofortigen Verarbeitung eine Vacuumdestillation nicht braucht vorgenommen zu werden. Zur Ueberführung des Esters in Isoxazolon wurde die Vorschrift von Hantzsch [2]) benutzt, die leicht und sicher eine gute Ausbeute liefert.

Das Phenylisoxazolon krystallisiert in blendend weissen Nadeln. Sein Schmelzpunkt wird zu 147° angegeben, ich fand ihn bei 152°. In kaltem Alkohol und Aether nur sehr wenig, ist es in siedendem Alkohol leicht löslich und daraus umkrystallisierbar. Von Wasser wird es selbst in der Siedehitze nur wenig gelöst. Spurenweise wird das Phenylisoxazolon von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, so von kaltem Aether, Aceton, Chloroform, Essigaether, Wasser, Benzol, Eisessig, Aethyl- und Amylalkohol. Von diesen eignen sich die vier letztgenannten zum Umkrystallisieren, während die fünf erstgenannten auch beim Sieden zu wenig lösen. Aus Amylalkohol krystallisiert das Phenylisoxazolon besonders schön, doch findet eine geringe Zersetzung statt, die sich durch Rothfärbung zu erkennen giebt. Das Phenylisoxazolon zeigt stark saure Eigenschaften; es löst

[1]) B. 29. Ref. 499. Ann. 291.70.
[2]) B. 24. 502.

sich selbst in sehr verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Das Molekulargewicht des Phenylisoxazolons ist von Hantzsch nach Raoult bestimmt und in zwei Versuchen zu 153 und 176 gefunden worden. Für das einfache Molekül



$C_6H_5\text{-}C(=CH\text{-}CO)\text{-}NH\text{-}O$ berechnet sich 161.

Die alkoholische Lösung des Phenylisoxazolons scheidet, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, beim gelinden Erwärmen metallisches Silber aus und wird durch Eisenchlorid tintenartig braunschwarz gefärbt.

Lässt man auf eine heisse alkoholische Lösung Zink und Salzsäure einwirken, so wird das vorher in kaltem Alkohol schwer lösliche Isoxazolon darin so leicht löslich, dass es beim Erkalten nicht mehr ausfällt und die Lösung färbt sich nach dem Stehen über Nacht dunkelbraun. Aethert man die salzsaure Flüssigkeit aus, so hinterlässt der getrocknete Auszug nach dem Abdunsten des Aethers ein Oel, das in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich ist und durch Säuren daraus in braunen Flocken wieder gefällt wird. Dies Product hat getrocknet einen schwachen, doch ausgesprochenen Geruch nach Zimmt, und stellt aller Wahrscheinlichkeit nach die gewöhnliche, noch durch fremde Bestandtheile verunreinigte Zimmtsäure dar. Es ist nicht gelungen, den Körper zu reinigen, da er aus allen Krystallisationsmedien im gleichen Zustande wieder ausfällt. Die Substanz enthält, wie der Versuch gelehrt, keinen Stickstoff. Versetzt man die ausgeaetherte Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge und erwärmt, so entwickelt sich reichlich Ammoniak, so dass angenommen werden darf, dass die Reaction in der Hauptsache wie folgt verlaufen ist:

$C_6H_5\text{-}C(=CH\text{-}CO)\text{-}NH\text{-}O + 4H = C_6H_5\text{-}CH(=CH\text{-}CO)\text{-}OH + NH_3$

Nebenbei können noch weitere Reductionsproducte wie Zimmtaldehyd und Zimmtalkohol u. s. w. entstehen.

Salze des Phenylisoxazolons.

Das Phenylisoxazolon bildet mit Metalloxyden Salze, wobei es sich wie eine ächte Säure verhält, d. h. ein Wasserstoffatom gegen ein Aequivalent Metall austauscht. Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind in Wasser leicht mit neutraler Reaction löslich, schwerer ist das Cadmiumsalz, während die Salze mit Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer und Eisen unlöslich sind. Sämtliche Salze sind leicht zersetzlich und lassen sich schwer umkrystallisieren. [Die gelb bis rothe Farbe der alkalischen Lösung des Phenylisoxazolons zeugt von der Zersetzung, da sie den Lösungen reiner Alkalisalze des Phenylisoxazolons nicht eigen ist, cfr. Claisen, B. 24, 141]. Beim raschen Erhitzen oder Benetzen mit rauchender Salpetersäure zersetzen sich einige unter explosionsartigen Erscheinungen.

Mit Ammoniak und den primären Aminen bildet das Phenylisoxazolon schön krystallisierende, doch nicht sehr beständige, additionelle Producte, so mit Ammoniak, Methyl- und Aethylamin, Anilin, Toluidin.

Gegen die sekundären Amine verhält es sich entweder indifferent, wie gegen Methylanilin, oder es liefert mit ihnen Oele, wie mit Dimethyl- und Diaethylamin. Auf tertiäre Amine wirkt es nicht ein. Auch mit Piperidin wurde nur ein öliges Product erhalten. Mit Naphtylamin verbindet es sich nicht. — Dargestellt war bisher von den erwähnten Verbindungen nur das Ammoniaksalz. (Siehe Einl. p. 4.)

Der vertretbare Wasserstoff des Phenylisoxazolons ist auch durch Alkoholradicale ersetzbar und zwar können diese Verbindungen sowohl durch Umsetzung des Silbersalzes mit Alkyljodiden, als auch durch directe Einwirkung von Alkoholen auf Phenylisoxazolon bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure erhalten werden. Ueber einige von Claisen dargestellte Verbindungen siehe B. 24, 141.

Metallsalze.

1. Das Kaliumsalz. $C_9H_6O_2NK$.

Zur Darstellung wurde das Phenylisoxazolon mit Alkohol befeuchtet, in einem etwas angewärmten Mörser fein zerrieben und mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd versetzt (auf 1 g. Isoxazolon 0,25 g. Kaliumhydr. in 2 ccm. aq.). Die neutral reagierende Lösung wurde filtriert und im Exsiccator verdunstet. Das Salz bildet perlmutterglänzende, im reinen Zustande farblose Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0,2150 gr. lufttrockner Substanz gaben 0,0956 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,0429 gr. K.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_6O_2NK = 199$	
$K^0/_0 = 19{,}60$	19,96

Die Erdalkalisalze lassen sich durch direkte Einwirkung von Phenylisoxazolon auf die Carbonate darstellen. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich, doch wird sie beschleunigt, wenn man das innige Gemisch von beiden, nach dem Befeuchten mit Alkohol, mit Wasser kocht, bis die Kohlensäureentwickelung nachlässt. Würde man das Kochen so lange fortsetzen, bis nachweislich alles Phenylisoxazolon in Lösung gegangen ist, so würden durch Zersetzung Verluste eintreten. Es bleibt also immer ein Rest von freiem Isoxazolon zurück. Um diesen wieder zu gewinnen, behandelt man den Rückstand mit Salzsäure, wodurch die Carbonate gelöst und das Phenylisoxazolon abgeschieden wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es rein. — Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat schnell eingedampft, bis zur ersten Bildung eines Häutchens. Beim Erkalten der conc. Lösungen krystallisieren dann die reinen Erdalkalisalze aus.

Die Darstellungsweise der Erdalkalisalze durch Wechselwirkung von Chloriden mit dem Ammoniumsalze des Phenylisoxazolons ist nicht gut anzuwenden, da die Producte nicht vollständig von einander zu trennen sind.

2. Das Baryumsalz. $(C_9 H_6 O_2 N)_2 Ba$.

Es bildet farblose, viereckige Blättchen, die in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Die Lösung reagiert neutral. Durch rauchende Salpetersäure wird das Salz unter Feuererscheinung zersetzt. Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

0,2164 gr. lufttrockner Substanz gaben 0,1094 gr. $Ba SO_4$, entsprechend 0,0643 gr. Ba.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9 H_6 O_2 N)_2 Ba = 457$	
$Ba\ ^0/_0 = 29,98$	29,73

3. Das Strontiumsalz. $(C_9 H_6 O_2 N)_2 Sr. H_2O$.

Es bildet Nadeln oder farblose Blättchen; und ist in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction, in Aether nicht löslich. Die Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser.

0,2267 gr. Strontiumsalz verloren bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0099 gr. H_2O; 0,2168 gr. wasserfreier Substanz gaben 0,0964 gr. $Sr SO_4$, entsprechend 0,0460 gr. Sr.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9 H_6 O_2 N)_2 Sr. H_2O = 425,5$	
$Sr\ ^0/_0 = 20,56$	20,29
$H_2O\ ^0/_0 = 4,23$	4,37

4. Das Calciumsalz. $(C_9 H_6 O_2 N)_2 Ca$.

Es stellt farblose Nadeln oder Blättchen dar, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Die Lösung reagiert neutral. Das Salz krystallisiert ohne Wasser.

0,2210 gr. lufttrockner Substanz gaben 0,0816 gr. $Ca SO_4$, entsprechend 0,0240 gr. Ca.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9 H_6 O_2 N)_2 Ca = 360$	
$Ca\ ^0/_0 = 11,11$	10,85

Die Salze der Schwermetalle wurden durch Wechelwirkung aus dem Ammoniumsalz des Phenylisoxazolons erhalten.

5. Das Silbersalz. $C_9 H_6 O_2 N Ag$.

Es fällt bei dem Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Ammonium-Phenylisoxazolon als dicker, käsiger Niederschlag aus, der vor längerer Belichtung geschützt werden muss. In Ammoniak löst sich das Silbersalz leicht auf, in Wasser und Alkohol ist es unlöslich. Durch rauchende Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt.

0,1645 gr. Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0,0661 gr. Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_6 O_2 N Ag = 268$	
$Ag\ ^0/_0 = 40,30$	40,19.

6. Das Cadmiumsalz. $(C_9 H_6 O_2 N)_2 Cd. 5H_2 O$.

Es entsteht in genügender Reinheit bei Anwendung von Cadmiumsulfat in nicht zu verdünnter Lösung. Das Salz bildet schöne, farblose, quadratische Blättchen, die zu Drusen vereinigt und dadurch charakterisiert sind, dass sie in der Diagonale unter dem Mikroskop eine helle Linie zeigen. Das Salz schliesst Wasser ein, das es bei 102—110° C. verliert, wobei es selbst schmilzt, um bei weiterem Erhitzen als blendend weisse Masse wieder zu erstarren. In Wasser und Alkohol ist das Salz schwer löslich; durch rauchende Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt. Es krystallisiert mit 5 Molekülen Wasser.

I. 0,2636 gr. Substanz verloren bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0466 gr. $H_2 O$. 0,2170 gr. trockner Substanz gaben 0,0986 gr. $CdSO_4$, entsprechend 0,0530 gr. Cd.

II. 0,2145 gr. Substanz verloren bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0370 gr. $H_2 O$. 0,1775 gr. trockner Substanz gaben 0,0815 gr. $CdSO_4$, entsprechend 0,0438 gr. Cd.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_9 H_6 O_2 N)_2 Cd.5H_2 O = 522$	I.	II.
$Cd\ ^0/_0 = 21,45$	20,10	20,42
$H_2 O\ ^0/_0 = 17,24$	17,68	17,25

7. Das Kupfersalz.

Es bildete ein braunes Pulver, das bei raschem Erhitzen verpufft.

8. Das Zinksalz.

Es wurde als ein weisses Pulver erhalten.

9. Das Bleisalz.

Es scheidet sich als weisser, käsiger Niederschlag ab, wenn man das Ammoniumsalz mit Bleiacetat versetzt. In Wasser ist es unlöslich.

Verbindungen des Phenylisoxazolons mit Ammoniak und Aminen.

Alle die hierher gehörenden Verbindungen sind, so weit beobachtet, entweder Oele oder schön krystallisierende, doch nicht sehr beständige Körper, von einer den Metallsalzen entsprechenden Zusammensetzung. Ihre Darstellungsweisen sind einfach:

Phenylisoxazolon wird mit der jedesmal nöthigen Base, die entweder concentriert oder in verdünnter Lösung angewendet wird, verrieben. Hierbei tritt unter spontaner Erwärmung und gleichzeitiger geringer Zersetzung Lösung ein. Die filtrierte Lösung scheidet die Ammoniumverbindung nach einiger Zeit entweder von selbst aus, so wie es bei Anwendung von Aminen der Fettreihe der Fall ist, oder erst nach Zusatz von Aether, wie bei den Aminen der Benzolreihe.

10. Das Ammoniaksalz. $C_9 H_{10} O_2 N_2$.

Das Salz ist von Hantzsch bereits dargestellt worden. Ueber seine Eigenschaften stimmen meine Erfahrungen mit denen von Hantzsch völlig überein. Es wurde daher nicht analysirt.

11. Das Methylaminsalz. $C_{10} H_{12} N_2 O_2$.

Das Salz scheidet sich aus der Lösung von Phenylisoxazolon in einer dreissigprocentigen wässrigen Methylaminlösung

nach einiger Zeit in langen glasartigen Krystallen ab. Die Krystallisation beginnt am Rande der Schale und breitet sich von dort kreisförmig aus Das Salz ist in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction leicht löslich. Durch Aether wird es ölig. Bei längerer Aufbewahrung zersetzt es sich. Es schmilzt bei 95° zu einem zähflüssigen Oele, das bei 99° leicht flüssig wird.

0,2202 gr. Substanz lieferten bei 14,0° C und 762,4 mm Barometerstand 27,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10} H_{12} O_2 N_2 = 192$	
$N^0/_0 = 14{,}58$	14,48.

12. Das Aethylaminsalz. $C_{11} H_{14} O_2 N_2$.

In seinen Eigenschaften gleicht es dem Methylaminsalz. Es krystallisiert in wunderschönen, glasartigen Nadeln und schmilzt bei 108° zu einem zähflüssigen Oele, das bei 114° leichtflüssig wird und sich dann lebhaft zersetzt.

I. 0,2800 gr. Substanz gaben 0,6502 gr. CO_2, entsprechend 0,1773 gr. C. und 0,1760 gr. H_2O, entsprechend 0,0196 gr. H.

II. 0,3258 gr. Substanz lieferten bei 10,0° C und 760,4 mm. Barometerstand 37,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11} H_{14} O_2 N_2 = 206$	I.	II.
$C^0/_0 = 64{,}08$	63,31	
$H^0/_0 = 6{,}80$	7,00	
$N^0/_0 = 13{,}59$		13,64

13. Das Dimethylaminsalz
und
14. Das Diaethylaminsalz

sind dicke Oele, die in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder an der Luft zersetzen sie sich unter starker Rothfärbung.

15. Das Anilinsalz. $C_{15}H_{14}O_2N_2$.

Löst man Phenylisoxazolon, wenn nöthig unter Erwärmung auf dem Wasserbade, in etwas mehr als der berechneten Menge Anilin, so scheidet sich nach dem Zusatz von Aether ein Körper aus, der das Anlagerungsproduct von Phenylisoxazolon an Anilin darstellt. Die Verbindung wird von dem anhaftenden Anilin durch Absaugen und Waschen mit Aether befreit und auf Thontellern getrocknet. Sie krystallisiert in farblosen, quadratischen Blättchen, die man erhält, wenn die ätherische Lösung von Phenylisoxazolon und Anilin langsam verdunstet. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 110—111° C. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich nicht umkrystallisieren.

I. 0,1800 gr. Substanz gaben 0,4692 gr. CO_2, entsprechend 0,1280 gr. C. und 0,0906 gr. H_2O, entsprechend 0,0101 gr. H.

II. 0,1946 gr. Substanz lieferten bei 7,5° C. und 772,9 mm. Barometerstand 18,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{14}O_2N_2 = 254$	I.	II.
$C^0/_0$ - 70,87	71,11	
$H^0/_0$ = 5,51	5,61	
$N^0/_0$ = 11,02		11,41

Methyl- und Dimethylanilin, sowie Naphtylamin treten mit Phenylisoxazolon nicht in Reaction. Verfährt man in gleicher Weise, wie bei der Darstellung der Anilinverbindung, so bleibt ein Körper zurück, der bei 132° C. schmilzt und sich in allen Stücken wie unverändertes Phenylisoxazolon verhält.

16. Das Toluidinsalz. $C_{16}H_{16}O_2N_2$.

Dasselbe wird wie die Anilinverbindung erhalten, der es in chemischer wie in physikalischer Beziehung gleicht. Es krystallisiert in weissen Blättchen und schmilzt bei 117° C. unter Zersetzung.

I. 0,2354 gr. Substanz gaben 0,6130 gr. CO_2, entsprechend, 0,1672 gr. C. und 0,1286 gr. H_2O entsprechend 0,0143 gr. H.

II. 0,2406 gr. Substanz lieferten bei 7,5° C. und 768,8 mm. Barometerstand 20,1 ccm. Stickgas.

III. 0,2410 gr. Substanz lieferten bei 7,0° C. und 764,0 mm. Barometerstand 20,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{16} H_{16} O_2 N_2 = 268$	I.	II.	III.
$C^0/_0 = 71,64$	71,03		
$H^0/_0 = 5,97$	6,07		
$N^0/_0 = 10,45$		10,25	10,40.

17. Das Phenylhydrazinsalz. $C_{15} H_{15} O_2 N_3$.

Diese Verbindung erweist sich dadurch als Salz des Phenylhydrazins, dass sie Fehlingsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reduciert. Dargestellt wie die Anilinverbindung, wird das Salz als weisses Pulver erhalten. Es schmilzt bei 153° C. unter ausserordentlich starker Zersetzung. In Aether ist es unlöslich.

I. 0,1492 gr. Substanz gaben 0,3674 gr. CO_2, entsprechend 0,1002 gr. C. und 0,0784 gr. H_2O, entsprechend 0,0087 gr. H.

II. 0,1424 gr. Substanz lieferten bei 9,0° C. und 769,2 mm. Barometerstand 18,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15} H_{15} O_2 N_3 = 269$	I.	II.
$C^0/_0 = 66,91$	67,14	
$H^0/_0 = 5,58$	5,83	
$N^0/_0 = 15,61$		15,86.

18. Das Piperidinsalz.

Versetzt man Phenylisoxazolon mit Piperidin, so klumpt es zusammen, löst sich aber schliesslich unter spontaner Erwärmung vollständig auf. Aus der Lösung wird durch Zusatz von Aether ein Oel ausgeschieden. Dies ist zuerst geruchlos; nach längerem Aufbewahren im Exsiccator riecht es aber nach Piperidin. Es konnte auf keine Weise zum Krystallieren gebracht werden. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Esterartige Verbindungen des Phenylisoxazolons.

Lässt man Jodalkyl auf das Silbersalz des Phenylisoxazolons einwirken, so wird schon in der Kälte Jodsilber abgeschieden und der entsprechende Ester gebildet. Um die Einwirkung zu beschleunigen, kocht man das Gemenge unter Zusatz von Methyl- bezw. Aethylalkohol oder auch Benzol einige Zeit am Rückflusskühler. Der in Lösung befindliche Ester wird vom Jodsilber abgesaugt und durch Abdunsten auf dem Wasserbade von dem überschüssigen Lösungsmittel befreit. Der Rückstand, welcher noch durch ausgeschiedenes Jod roth gefärbt ist, wird aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und bildet dann den völlig reinen Ester.

Für die Darstellung der Ester aus Phenylisoxazolon und Alkohol bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure verfährt man in folgender Weise: 1 (Gew.) Teil Phenylisoxazolon wird mit 4 Theilen Alkohol, unter Zusatz von etwa 7 Teilen conc. Schwefelsäure ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man das Ganze mit verd. k. Natronlauge. Es wird dabei der Ester als ein dichter, beim Absaugen das Wasser schwer durchlassender Niederschlag gefällt, der aus verfilzten, fettig perlmutterglänzenden Nadeln besteht. Die Ausbeute an noch nicht umkrystallisierten, doch fast reinem Ester beträgt ungefähr 20 % des Phenylisoxazolons. — Das nicht verbrauchte Isoxazolon gewinnt man durch Ansäuern des Filtrats wieder.

Die Ester sind weiss, schön krystallisierend, in kaltem Alkohol und Benzol leicht löslich und können aus Petroläther umkrystallisiert werden. Aus der alkoholischen Lösung werden sie durch kalte Natronlauge in feinen weissen Nadeln wieder ausgeschieden. Durch Kochen mit Wasser und Natronlauge erleiden sie tiefgehende Zersetzung. Sie sind den Metallsalzen analog zusammengesetzt.

19. Der Methylester. $C_{10}H_9O_2N$.

Er bildet schöne, grosse, zu Drusen vereinigte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Er löst sich leicht in kaltem

Aether und Chloroform, sowie in den angegebenen Lösungsmitteln. Die Krystalle schmelzen glatt bei 78° C.

I. 0,1486 gr. Substanz gaben 0,3734 gr. CO_2, entsprechend 0,1018 gr. C. und 0,0730 gr. H_2O, entsprechend 0,0081 gr. H.

II. 0,1655 gr. Substanz lieferten bei 19,0° C. und 760,5 mm. Barometerstand 11,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_9O_2N = 175$	I.	II.
$C^0/_0 = 68,57$	68,47	
$H^0/_0 = 5,14$	5,45	
$N^0/_0 = 8,00$		8,03

20. Der Aethylester. $C_{11}H_{11}O_2N$.

Der Ester bildet grosse, monokline Prismen. Er schmilzt glatt bei 76° C.

I. 0,0963 gr. Substanz gaben 0,2455 gr. CO_2, entsprechend 0,0670 gr. C. und 0,0567 gr. H_2O, entsprechend 0,0063 gr. H.

II. 0,1286 gr. Substanz lieferten bei 14,5° C. und 750,6 mm. Barometerstand 8,4 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_{11}O_2N = 189$	I.	II.
$C^0/_0 = 69,84$	69,58	
$H^0/_0 = 5,82$	6,54	
$N^0/_0 = 7,41$		7,60

Erhitzt man den aus dem Silbersalze dargestellten Methylester mit Kalilauge, so spaltet er Methylamin ab: Ein Beweis dafür, dass auch in dem Silbersalze das Silber am Stickstoff gebunden ist. Das in Freiheit gesetzte Methylamin wurde in Salzsäure aufgefangen und als Platinchloriddoppelsalz erkannt. Das Platinsalz bildete optisch einaxige, sechsseitige Blättchen, wie durch Herrn Professor Luedecke festgestellt wurde, welcher die Freundlichkeit hatte, einige der zur Analyse verwendeten Krystalle zu untersuchen. Die Analyse ergab zwar kein genaues Resultat, doch zeigte sie zur Genüge, dass Methylamin vorlag.

0,1024 gr. Platinchloriddoppelsalz hinterliess nach dem Glühen 0,0431 gr. Platin.

Berechnet für	Gefunden
$(NH_2 CH_3 HCl)_2 PtCl_4$	
$Pt^0/_0 = 41,19$	42,09

Berechnet für das Platinchloriddoppelsalz des Ammoniumchlorids $Pt^0/_0 = 43,79$.

II.

Ueber das Methylisoxazolon.

Die Vorschrift, die Hantzsch[1]) für die Darstellung des Methylisoxazolons giebt, lässt in ihrer ganzen Fassung eine gewisse Unsicherheit des Erfolges erkennen. Ich stiess denn auch auf Schwierigkeiten, die durch Nebenumstände bedingt sind, deren in der Vorschrift nicht Erwähnung gethan ist. Da das Methylisoxazolon in Wasser erheblich löslich ist, muss man Hydroxylaminsalz und Natron in möglichst concentrierter Lösung anwenden und beim Vermischen derselben mit einer Kältemischung abkühlen. War dies geschehen, so wurde ferner niemals eine Braunfärbung beobachtet, wenn zu dem auf 45° C. erwärmten Gemisch von Hydroxylamin und Natronlauge die berechnete Menge Ester zugesetzt war. Erst beim Zusatz von conc. Salzsäure färbte sich die hellgelbe Flüssigkeit braun. Verarbeitet wurden bei jedem Versuche 50 gr. Acetessigester. Die Ausbeute an Rohproduct betrug gewöhnlich 10 gr. und vermehrte sich durch weitere Ausscheidung aus der Mutterlauge meistens noch um 5 gr. Die letzterwähnte Ausscheidung ist jedoch schon dunkelbraun gefärbt. So hatte ich zwar das Methylisoxazolon als Rohproduct in genügender Menge erhalten, doch

[1]) B. 24. 497.

bereitete die Reinigung des Körpers grosse Schwierigkeiten. Bei der Anwendung einer grösseren Menge Wasser für das Umkrystallisieren hat man grosse Verluste, wegen der in Vergleich zum Phenylisoxazolon grösseren Löslichkeit; nimmt man wenig Wasser, so muss man länger kochen, um die Substanz in Lösung zu bringen, infolgedessen tritt fast stets Zersetzung ein, welche die Ausbeute an reinem Material entweder verringert oder überhaupt verhindert. Ist das Methylisoxazolon rein, so lässt es sich, wie Hantzsch angiebt, ungestraft kochen, nicht aber, wenn es noch durch fremde, harzige Bestandtheile verunreinigt ist. Auch die Darstellung des reinen Methylisoxazolons aus dem Baryumsalz, welches durch Kochen des schon aus Wasser umkrystallisierten Isoxazolons mit Baryumcarbonat erhalten wird, ging nicht glatt von statten. Auch hier fiel das Methylisoxazolon in gelblich gefärbten Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 166° C. zeigten. Da ich so nicht mit Sicherheit auf eine leidliche Ausbeute an reinem Methylisoxazolon rechnen konnte, so suchte ich nach einer anderen, sicheren Methode; nach mehreren Versuchen verfuhr ich in folgender Weise: Ausgegangen wurde von dem nach den Angaben von R. Schiff[1]) dargestellten Oxim des Acetessigesters: „Ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin löst sich unter mässiger Selbsterwärmung augenblicklich in einer conc. wässrigen Lösung von einem Molekulargewicht salzsauren Hydroxylamins auf. Lässt man diese Lösung sich abkühlen und schüttelt sie hierauf mit Aether aus, so erhält man nach Verjagung des Lösungsmittels fast genau die berechnete Menge des Oxims des Acetessigesters". Von dem so bereiteten Oxim versetzt man 2 Gramm, gleich 2 ccm. im Reagierrohre mit 5 ccm. conc. Ammoniak; hierbei tritt bereits eine spontane Erwärmung ein. Die Mischung wird nun unter stetem Umschütteln, um das Stossen zu vermeiden, über freier Flamme bis auf das ursprüngliche Volumen des Oxims eingekocht. — Erhitzt man zu weit, so tritt Zersetzung ein, die sich durch

[1]) B. 28 2731 u. pag. 4.

einen fäcalartigen Geruch zu erkennen giebt. — Nun wird der Inhalt des Röhrchens auf ein grosses Uhrglas gegossen, event. mit etwas Wasser nachgespült, und dann das gebildete Ammoniumsalz des Methylisoxazolons durch 1 ccm. conc. Salzsäure zersetzt. Beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt das Ganze zu einem ziegelfarbigen Krystallbrei von Methylisoxazolon. Dieser wird mit wenig Wasser auf ein Nutschfilter gespült und abgesaugt. Aus dem Filtrat scheidet sich nachträglich noch etwas Isoxazolon ab. Das so gewonnene Rohmethylisoxazolon beträgt zwar nur 15 Procent des angewandten Oxims, wird aber nach dieser Vorschrift mit absoluter Sicherheit erhalten und ist ziemlich rein. — Für grössere Mengen kann man diese Methode nicht anwenden, weil dann das sich zuerst als ein dunkles Oel abscheidende Methylisoxazolon verharzt. Das Rohproduct wird nach dem Trocknen mit Baryumcarbonat verrieben und mit kaltem Wasser versetzt. Die unter Kohlensäureentwickelung entstehende Lösung des Baryumsalzes wird filtriert und durch Salzsäure zersetzt. Das so gewonnene Methylisoxazolon ist meist noch gefärbt. Ein vollständig weisses, reines Product erhält man erst, wenn man das aus dem Baryumsalz gewonnene Methylisoxazolon in Eisessig löst und durch Zusatz von wenig Wasser wieder ausfällt. So gereinigt bildet es blendend weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170° C.

Die Eigenschaften des Methylisoxazolons sind von Hantzsch[1]) beschrieben worden. Das Verhalten des Isoxazolons gegen conc. Säuren wurde von mir nicht näher untersucht. Gegen Hantzsch's Ansicht, dass das Methylisoxazolon in seiner Lösung und seinen Salzen als β-Oximidobuttersäure reagiere, möchte ich einwenden, dass das Phenylisoxazolon ebenfalls stark sauer reagiert und in Alkalien wie Ammoniak leicht mit neutraler Reaction löslich ist; dass es die Carbonate der Erdalkalimetalle schon in der Kälte zersetzt und mit ihnen beständige, neutral reagierende Salze bildet, von denen doch zur Genüge durch die Analyse nachgewiesen ist, dass sie aus

[1]) B. 24 499 u. Einleitung p. 4.

dem Isoxazolon durch Austausch von Wasserstoff gegen Metall entstehen. Vor allem sind es jedoch meine eigenen Erfahrungen über das Methylisoxazolon selbst, welche beweisen, dass das Methylisoxazolon nicht nur nicht als Oximidobuttersäure, sondern sogar noch unter weiterer Abspaltung von Wasser in Verbindungen eintritt. Auch ein Versuch von Hantzsch selbst hilft meine Ansicht befestigen. Er hat Methylisoxazolon mit Essigsäureanhydrid gekocht und durch die Analyse festgestellt, dass das Product aus zwei Molekülen Isoxazolon und ein Molekül Essigsäureanhydrid oder Essigsäure unter Abscheidung von 1 Molekül Wasser gebildet ist, entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_4H_5O_2N + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!\diagup O = C_{10}H_{10}N_2O_4 + C_2H_4O_2 + H_2O$$

oder nach Hantzsch

$$2\,C_4H_5O_2N + C_2H_4O_2 = 2\,H_2O + C_{10}H_{10}N_2O_4.$$

Alle meine Versuche stimmen mit dieser Vorstellung überein.

Ich glaube mit Recht aus meinen Versuchen folgern zu dürfen, dass dem Methylisoxazolon an sich das doppelte Molekulargewicht zukommt, bezw. dass jedesmal zwei Moleküle des einfachen Methylisoxazolons in Reaction treten, nachdem sie unter sich ein Molekül Wasser abgespalten haben.

Hantzsch[1]) hat nach Raoult eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ausgeführt und den Werth 88 gefunden, welcher dem für das einfache Molekül Isoxazolon berechneten Werthe 99 nahe kommt. Ich kann diese Angabe bestätigen, da auch die von mir gefundenen Zahlen damit übereinstimmen.

I. 0,1242 gr. Substanz bewirkten in 16,540 gr. Phenol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,700° C.

II. 0,1212 gr. Substanz bewirkten in 17,820 gr. Phenol gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,640° C.

[1]) B. 24. 498.

Γ Für Phenol = 76	Gefunden	
Berechnetes Molekulargewicht	I.	II.
99	81,51	80,76

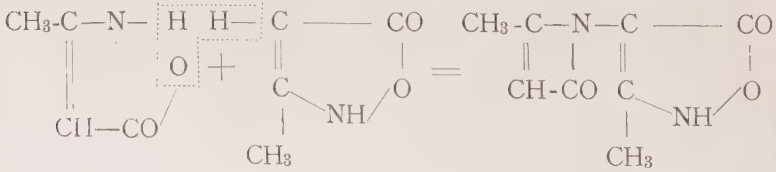
In Naphtalin jedoch ergab mir die Molekulargewichtsbestimmung ein anderes Resultat:

I. 0,1225 gr. Substanz verursachten in 16,645 gr. Naphtalin gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,240° C.

II. 0,1142 gr. Substanz verursachten in 15,650 gr. Naphtalin gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,224° C.

Γ Für Naphtalin = 69	Gefunden	
Berechnetes Molekulargewicht	I.	II.
198	211,4	224,8

Dass bei den rein organischen Verbindungen das Methylisoxazolon mit zwei Molekülen unter Austritt von ein Molekül Wasser in Reaction tritt, hat die Analyse zur Genüge klar gelegt, doch dass dies auch bei den Metallverbindungen der Fall ist, erhellt besonders die Elementaranalyse des aus dem Silbersalze dargestellten Methyl- und Aethylesters. Da ferner die Analyse des Baryumsalzes zeigt, dass die aus zwei Molekülen Methylisoxazolon entstehende Verbindung nur einbasisch ist, so möchte ihr in den Salzen, mag nun ein Imid- oder ein Methinwasserstoff die Ursache der sauren Eigenschaften sein, die nachstehende Formel zukommen:



Das Methylisoxazolon ist leicht löslich in kaltem Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Eisessig. Wenig löslich in kaltem und heissem Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Chloroform und Wasser.

Mit Eisenchlorid giebt es eine tintenartige Färbung. Das entstehende Oxydationsproduct ist schwer zu isolieren; bei Zusatz von Salzsäure scheidet es sich als ein Harz ab, das in Alkalien löslich ist. Es wurde nicht näher untersucht.

Salze des Methylisoxazolons.

Das Methylisoxazolon bildet mit Metalloxyden beständige, neutral reagierende Salze, worin das Metall die Stelle eines Wasserstoffatomes in dem aus zwei Molekülen gebildeten Complex vertritt. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind, soweit untersucht, schön krystallisierende Körper. In Wasser und Alkohol sind sie leicht, in Aether nicht löslich. Das Silbersalz ist gelatinös und, wie die Schwermetallsalze wohl alle, auch in Wasser und Alkohol unlöslich.

Ebenso geht es mit Ammoniak, den primären und secundären Aminen schön krystallisierende Verbindungen ein, in denen gleichfalls auf je zwei, unter Wasseraustritt vereinigte Moleküle Isoxazolon nur ein Aequivalent Basis enthalten ist. Diese Salze sind mit Ausnahme der Phenylhydrazinverbindung beständig. Dargestellt wurden von mir die Verbindungen mit Ammoniak, Methyl, Aethyl, Dimethyl, Diaethylamin, Anilin, Naphtylamin und Phenylhydrazin.

Die Ester des Methylisoxazolons können nicht aus Alkohol und conc. Schwefelsäure erhalten werden, sondern nur mit Hülfe des Silbersalzes durch Einwirkung von Jodalkyl.

Dargestellt ist von Hantzsch [1]) das Baryum-[2]) Silber- und Kupfersalz, sowie die Ammoniakverbindung.

Metallsalze.

1. Das Kaliumsalz. $C_8H_7O_3N_2K$.

Es wurde in gleicher Weise wie das Kaliumsalz des Phenylisoxazolons dargestellt. Es krystallisiert in schön ausgebildeten, farblosen, monoklinen Tafeln.

[1]) B. 24. 499.

[2]) siehe Baryumsalz.

0,1722 gr. lufttrockner Substanz gaben 0,0674 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,0302 gr. K.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_7O_3N_2K = 218$	
$K^0/_0 = 17,88$	17,54

2. Das Baryumsalz. $(C_8H_7O_3N_2)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$.

Dieses Salz wurde durch Verreiben von Baryumcarbonat mit der wässrig-alkoholischen Lösung des Methylisoxazolons in der Kälte dargestellt. Aus dem im Vacuumexsiccator zum Verdunsten gebrachten Filtrat schied es sich in langen verfilzten, schwach gelbgefärbten Nadeln aus. Es krystallisiert mit $1^1/_2$ Molekül Wasser.

I. 0,2298 gr. Substanz verloren bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0110 gr. H_2O.
0,2188 gr. trockner Substanz gaben 0,0982 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0577 gr. Ba.

II. 0,1666 gr. Substanz verloren bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0082 gr. H_2O.
0,1584 gr. trockner Substanz gaben 0,0673 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0396 gr. Ba.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_8H_7O_3N_2)_2Ba.\ 1^1/_2 H_2O = 522$	I.	II.
$Ba^0/_0 = 26,24$	25,13	23,77
$H_2O^0/_0 = 5,17$	4,79	4,92

Hantzsch leitet dieses Salz, das er durch Eindampfen des Filtrats in mikroscopisch kleinen Nadeln erhalten hat, von der β-Oximidobuttersäure ab. Er giebt auch eine Analyse an, welche mit dieser Annahme übereinstimmt:

Berechnet für	Gefunden von Hantzsch
$(C_4H_6O_3N)_2Ba + 2 H_2O$	
$Ba^0/_0 = 33,9$	33,9

Meine Erfahrungen sind andere; denn das von mir nach den Angaben Hantzsch's durch Einkochen des Filtrates dargestellte Salz ergab Analysenwerthe, die mit den schon oben angegebenen übereinstimmen:

0,2889 gr. Substanz bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet verloren 0,0013 gr. H_2O.

0,2876 gr. trockner Substanz gaben 0,1257 gr. Ba SO_4, entsprechend 0,0739 gr. Ba.

Berechnet für	Gefunden
$(C_8 H_7 O_3 N_2)_2 Ba\ 1^1/_2\ H_2O = 522$	
Ba % = 26,24	25,57
H_2O % = 5,17	4,50

3. Das Silbersalz. $(C_8 H_7 O_3 N_2) Ag$.

Dies Salz hat alle die von Hantzsch angegebenen Eigenschaften. Es ist gelatinös und schwer ganz rein darzustellen. Durch Ammoniak wird es leicht gelöst. Einwirkung von Licht führt Zersetzung herbei. Dass das Silbersalz dem Kaliumsalz analog constituiert ist, dafür mögen die Analysen des von ihm abgeleiteten Methyl- und Aethylesters als Beleg dienen.

Verbindungen des Methylisoxazolons mit Ammoniak und Aminen.

Die hierher gehörenden Körper entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Metallsalzen; es sind schön krystallisierende, beständige Verbindungen.

Ihre Darstellung geschieht in gleicher Weise, wie bei den entsprechenden Verbindungen des Phenylisoxazolons.

Die Salze des Methylisoxazolons mit den Aminbasen der Fettreihe sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; gehört das Amin der Benzolreihe an, so lösen sich die Salze in Alkohol, jedoch nicht in Wasser und Aether.

Die wässrige und alkoholische Lösung reagiert neutral.

Da die Verbindungen schwer verbrennen, so wurde, so weit es möglich war, die Basis durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, in 50 ccm. Salzsäure vom Factor 0,1008 aufgefangen und ihre Menge durch Zurücktitrieren mit Natronlauge vom Factor 0,0649 bestimmt.

4. Das Ammoniumsalz. $C_8 H_{11} O_3 N_3$.

Es ist bereits von Hantzsch dargestellt und beschrieben, jedoch nicht analysiert worden.

Das Salz wurde in dicht aneinander haftenden, etwas rothgefärbten Nadeln erhalten und entspricht den Angaben von Hantzsch völlig.

Das aus 0,4375 gr. Ammoniumsalz entwickelte Ammoniak neutralisierte 2,00 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,4375 gr. Salz enthalten 0,034 gr. NH_3.

Berechnet für	Gefunden
$C_8 H_{11} O_3 N_3 = 197.$	
$NH_3 \% = 8,59$	7,77.

5. Das Methylaminsalz. $C_9 H_{13} O_3 N_3$.

Es krystallisiert in schönen, farblosen, strahlenförmig gruppierten, flachen Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° C.

I. Das aus 0,5129 gr. Salz entwickelte Methylamin neutralisierte 2,35 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,5129 gr. Salz enthalten 0,0729 gr. Methylamin.

II. 0,1703 gr. Substanz gaben 0,3190 gr. CO_2, entsprechend 0,0870 gr. C. und 0,1040 gr. H_2O, entsprechend 0,0116 gr. H.

III. 0,1842 gr. Substanz lieferten bei 23,0° C. und 758,8 mm. Barometerstand 32,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden		
$C_9 H_{13} O_3 N_3 = 211$	I.	II.	III.
$NH_2 CH_3 \% = 14,69$	14,02		
$C \% = 51,18$		51,10	
$H \% = 6,16$		6,81	
$N \% = 19,90$			19,96

Berechnet für $C_9 H_{15} O_4 N_3 = NH_2 CH_3 \% = 13,54$; $C \% = 47,16$; $H \% = 6,55$; $N \% = 18,34$.

6. Das Aethylaminsalz. $C_{10} H_{15} O_3 N_3$.

Es krystallisiert in derben, monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 135—136° C.

I. Das aus 0,5171 gr. Salz entwickelte Aethylamin neutralisierte 2,23 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,5171 gr. Salz enthalten 0,1004 gr. Aethylamin.

II. 0,1700 gr. Substanz lieferten bei 20,0° C. und 764,5 mm. Barometerstand 27,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10} H_{15} O_3 N_3 = 225$	I.	II.
$NH_2 C_2 H_5 \% = 20,00$	19,81	
$N \% = 18,66$		18,71

7. Das Dimethylaminsalz. $C_{10} H_{15} O_3 N_3$.

Es krystallisiert in langen aneinander gelagerten farblosen Nadeln und schmilzt bei 109—111° C.

Das aus 0,5036 gr. Salz entwickelte Dimethylamin neutralisierte 2,32 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,5036 gr. Salz enthalten 0,1044 gr. Dimethylamin.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10} H_{15} O_3 N_3 = 225$	
$NH (CH_3)_2 \% = 20,00$	20,73

8. Das Diaethylaminsalz. $C_{12} H_{19} O_3 N_3$.

Die Krystalle schmelzen bei 112—114° C.

Das aus 0,5002 gr. Salz entwickelte Diaethylamin neutralisierte 1,96 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,5002 gr. Salz enthalten 0,1431 gr. Diaethylamin.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12} H_{19} O_3 N_3 = 253$	
$NH (C_2 H_5)_2 \% = 28,85$	28,61

9. Das Anilinsalz. $C_{14} H_{15} O_3 N_3$.

Aus der erkaltenden Lösung von Methylisoxazolon in Anilin scheidet sich diese Verbindung in drusenförmig gruppierten, monoklinen Tafeln ab, die unter dem Mikroscop das Aussehen von Candiskrystallen haben. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt. Es schmilzt bei 150—151° C.

I. 0,2179 gr. Substanz gaben 0,4832 gr. CO_2, entsprechend 0,1318 gr. C. und 0,1106 gr. H_2O, entsprechend 0,0123 gr. H.

II. 0,1699 gr. Substanz gaben 0,3774 gr. CO_2, entsprechend 0,1029 gr. C. und 0,0918 gr. H_2O, entsprechend 0,0102 gr. H.

III. 0,1588 gr. Substanz gaben 0,3530 gr. CO_2, entsprechend 0,0963 gr. C. und 0,0878 gr. H_2O, entsprechend 0,0098 gr. H.

IV. 0,2466 gr. Substanz gaben 0,5532 gr. CO_2, entsprechend 0,1509 gr. C. und 0,1298 gr. H_2O, entsprechend 0,0144 gr. H.

V. 0,1887 gr. Substanz lieferten bei 21,5° C. und 750,8 mm. Barometerstand 25,0 ccm. Stickgas.

VI. 0,1580 gr. Substanz lieferten bei 23,0° C. und 758,8 mm. Barometerstand 21,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N_3 = 273$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C % = 61,53	60,49	60,56	60,63	61.17		
H % = 5,49	5,64	6,00	6,16	5,84		
N % = 15,38					14,93	15,03

Für eine Verbindung von 2 Molekülen Isoxazolon mit 1 Molekül Base ohne Wasseraustritt:

$$2\ C_4H_5O_2N + C_6H_7N = C_{14}H_{17}O_4N_3$$

berechnet sich:

C % = 57,73; H % = 5,84; N % = 14.74.

10. Das Napthylaminsalz. $C_{18}H_{17}O_3N_3$.

Für die Darstellung wurde das Naphtylamin für die Reaction frisch destilliert. Das Salz krystallisiert in weissen Blättchen und schmilzt bei 116° C.

0,2048 gr. Substanz lieferten bei 22,0° C. und 759,5 mm. Barometerstand 23,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N_3 = 311$	Gefunden
N % = 13,00	13,06.

11. Das Phenylhydrazinsalz. $C_{14}H_{16}O_3N_4$.

Diese Verbindung wird in gleicher Weise, wie das Anilinderivat erhalten; sie bildet weisse Blättchen und ist in Alkohol

leicht, in Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Sie schmilzt unter starker Zersetzung bei 102—103° C. Ihre Lösung reduciert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Dies möchte zum Beweise dienen, dass die Wasserabspaltung innerhalb der beiden Methylisoxazolonmoleküle vor sich gegangen, während das Phenylhydrazin nur angelagert ist. Das Salz ist ausserordentlich leicht zersetzlich; schon nach wenigen Tagen hat sich die Verbindung, selbst wenn sie im Exsiccator aufbewahrt wird, in eine gelbe klebrige Masse verwandelt, deren Farbe mit der Zeit immer noch nachdunkelt. Der Geruch lässt ausgeschiedenes Phenylhydrazin erkennen.

I. 0,2162 gr. der gleich nach dem Trocknen analysierten Substanz gaben 0,4609 gr. CO_2, entsprechend 0,1257 gr. C. und 0,1242 gr. H_2O, entsprechend 0,0138 gr. H.

II. 0,1395 gr. Substanz lieferten bei 21,5° C. und 764,0 mm. Barometerstand 24,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14} H_{16} O_3 N_4 = 284$	I.	II.
C % = 58,33	58,13	
H % = 5,56	6,38	
N % = 19,45		19,73.

Esterartige Verbindungen des Methylisoxazolons.

Sie werden durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz des Methylisoxazolons erhalten. Sie sind schön krystallisierende Verbindungen, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind, und aus Petrolaether umkrystallisiert werden können.

12. Der Methylester. $C_9 H_{10} O_3 N_2$.

Er krystallisiert in derben durchsichtigen, vierseitigen Prismen und schmilzt bei 74—75° C.

0,0504 gr. Substanz lieferten bei 18,5° C. und 760,8 mm. Barometerstand 6,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden
$C_9 H_{10} O_3 N_2 = 194$	
N % = 14,43	14,94.

13. Der Aethylester. $C_{10} H_{12} O_3 N_2$.

Er bildet derbe, durchsichtige quadratische Prismen und schmilzt bei 90—91° C.

I. 0,1938 gr. Substanz gaben 0,4028 gr. CO_2, entsprechend 0,1099 gr. C. und 0,1052 gr. H_2O, entsprechend 0,0117 gr. H.

II. 0,1437 gr. Substanz gaben 0,2992 gr. CO_2, entsprechend 0,0816 gr. C. und 0,0791 gr. H_2O, entsprechend 0,0088 gr. H.

III. 0,1856 gr. Substanz lieferten bei 20,0° C. und 754,1 mm. Barometerstand 21,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{10} H_{12} O_3 N_2 = 208$	I.	II.	III.
C % = 57,69	56,71	56,79	
H % = 5,76	6,04	6,13	
N % = 13,46			13,20

berechnet für $C_{10} H_{14} O_4 N_2$; C % = 53,10; H % = 6,20; N % = 12,39.

III.

Ueber das Dimethylisoxazolon.

Ueber das durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylacetessigester entstehende Dimethylisoxazolon ist bisher noch nichts Näheres veröffentlicht worden. Nur Hantzsch[1]) lässt sich in seiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf β-Ketonsäuren und β-Diketone“ darüber folgendermassen aus: „Auch aus Methylacetessigester und Hydroxylamin werden in alkalischer Lösung ähnliche Producte erhalten, wie aus Acetessigester. Doch wurden dieselben vorläufig zurückgestellt, weil sie nicht so leicht gereinigt werden konnten, als jene.“

[1]) B. 24. 501.

Als Zwischenproduct kann man das Oxim des Methylacetessigesters erwarten, welches von Westenberger[1]) beschrieben wird

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C{=}NOH \\ \quad | \\ CH_3\text{-}CH{-}COOC_2H_5. \end{array}$$

Dies würde beim Kochen mit conc. Ammoniak unter Abspaltung von Alkohol und Wasser, analog dem Oxim des Acetessigesters, zunächst in das Ammoniumsalz des Dimethylisoxazolons übergehen, welches durch conc. Salzsäure das freie Dimethylisoxazolon entstehen liesse.

Auf Grund dieser Ueberlegung wurde nun versucht, das Dimethylisoxazolon analog dem Methylisoxazolon darzustellen; doch konnte das Oxim des Methylacetessigesters bei Anwendung der Schiff'schen Methode nicht erhalten werden. Löst man nämlich die molekularen Mengen von Anilin und Methylacetessigester in einer conc. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so findet hierbei schon, unter spontaner Erwärmung, Alkoholabspaltung statt. Aethert man das Gemisch nach 12stündigem Stehen aus, so hinterlässt der getrocknete Auszug nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, das weder in conc. Ammoniak noch in conc. Salzsäure löslich ist. Es wurde nicht weiter untersucht.

Man erhält jedoch das Dimethylisoxazolon sehr leicht in ziemlich guter Ausbeute und schön ausgebildeten analysenreinen Krystallen nach folgendem Verfahren:

Die Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat wird in einer guten Kältemischung portionsweise mit 2 Mol. gelösten Natriumhydroxyd versetzt und darauf ausserhalb der Kältemischung mit 1 Mol. Methylacetessigester kräftig geschüttelt. Es tritt unter spontaner Temperaturzunahme von 30° C. Lösung des Esters ein. Jetzt wird in der Kältemischung so viel conc. Salzsäure zugesetzt, als zur völligen Ausscheidung des gebildeten Chlornatriums nothwendig ist. Von dem Niederschlag wird abfiltriert, wobei das Filtrat nicht mehr rosafarben aus-

[1]) B. 16. 2997.

sehen darf. Nach 2—3 Stunden scheidet sich das Dimethylisoxazolon in blendend weissen Nadeln aus. Schliesslich erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. — Ist zu wenig Salzsäure zugesetzt, so scheidet sich das Dimethylisoxazolon entweder als Oel, oder aber garnicht aus. — Die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit; durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser, bis das Filtrat nicht mehr auf Tropaeolin reagiert, entfernt man die Salzsäure. Sind die Krystalle getrocknet, so werden sie schwer vom Wasser benetzt. Die Mutterlauge scheidet bei mehrtägigem Stehen noch eine beträchtliche Menge Krystalle aus.

Die Analyse bestätigte die völlige Reinheit des Körpers.

I. 0,1971 gr. Substanz gaben 0,3840 gr. CO_2, entsprechend 0,1047 gr. C. und 0,1179 gr. H_2O, entsprechend 0,0131 gr. H.

II. 0,1668 gr. Substanz lieferten bei 19,5° C. und 757,7 mm. Barometerstand 18,0 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5 H_7 O_2 N = 113$	I.	II.
$C^0/_0 = 53,10$	53,13	
$H^0/_0 = 6,19$	6,65	
$N^0/_0 = 12,39$		12,40

Das Dimethylisoxazolon schmilzt bei 123—124° C. und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es ist in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht löslich und wird daraus durch Mineralsäuren wieder gefällt. Die Carbonate der Erdalkalimetalle zersetzt es schon in der Kälte. Es ist leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Anilin, in gleicher Weise in siedendem Wasser und Schwefelkohlenstoff. Von den beiden letztgenannten Medien, wird das Methylisoxazolon in der Kälte nur wenig aufgenommen, während Petrolaether auch bei Siedetemperatur nur wenig löst. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rothbraun gefärbt.

Das Dimethylisoxazolon scheint dem Phenylisoxazolon ähnlich constituiert zu sein, wenigstens bildet es neutral

reagierende Salze, in denen ein Wasserstoffatom des Isoxazolons durch ein Aequivalent Metall ersetzt ist; doch ist es auch im Stande, saure Salze hervorzubringen. Seine Ammoniumverbindung ist nicht beständig.

1. Das Ammoniumsalz.

Es krystallisiert aus einer Lösung von Dimethylisoxazolon in conc. Ammoniak in schönen durchsichtigen, baumartig gruppierten Prismen, und ist sehr wenig beständig. Bei längerem Liegen an feuchter Luft verliert das Salz Ammoniak und wird trübe, so dass endlich das unveränderte Dimethylisoxazolon zurückbleibt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 123—124° C. Sie sind nur nach dem Befeuchten mit Alkohol in Wasser löslich. Von Aether werden sie leicht aufgenommen; die wässrige Lösung reagiert sauer, alles Eigenschaften des freien Dimethylisoxazolons, welche ebenso, wie die vorgenommenen Analysen die Zersetzlichkeit des Salzes bekunden. Von ausgesuchten, dem Anscheine nach unverwitterten Krystallen wurde der Ammoniakgehalt bestimmt.

Das aus 0,5399 gr. Substanz entwickelte Ammoniak neutralisierte 3,37 ccm. Norm. Salzsäure, d. h. 0,5399 gr. Salz enthielten 0,0573 gr. Ammoniak.

Berechnet für das neutrale Salz	Gefunden
$C_5 H_{10} O_2 N_2 = 130$	
$NH_3 \% = 13{,}07$	10,61.

Bei einer zweiten Bestimmung mit Anwendung von zum Theil schon verwitterten Krystallen wurden nur 8,37 Procent Ammoniak gefunden. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat.

0,1988 gr. lufttrockner Substanz lieferten bei 17,5° C. und 755,0 mm. Barometerstand 21,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für das Ammoniumsalz	Gefunden
$N \% = 21{,}54$	
Berechnet für Dimethylisoxazolon	12,48.
$N \% = 12{,}39$	

3*

Metallsalze.

2. Das saure Baryumsalz. $(C_5 H_6 O_2 N)_2 Ba + C_5 H_7 O_2 N + 5^1/_2 H_2O$.

Zur Darstellung verreibt man Baryumcarbonat mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Dimethylisoxazolon. Das Filtrat wird im Exsiccator abgedunstet. Bei genügender Concentration scheidet sich das Baryumsalz aus dem Filtrat zuerst in Nadeln ab, bis schliesslich das Ganze zu einem blendend weissen Krystallbrei erstarrt. Die wässrige Lösung reagiert sauer. In kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer und in Aether nicht löslich. Durch heissen Alkohol wird sie leicht gelöst und dann in der Kälte nicht wieder abgeschieden. Das Salz schmilzt bei 167—175° C. und enthält $5^1/_2$ Mol. Wasser.

I. 0,3027 gr. Substanz verloren bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0505 gr. H_2O.
0,2522 gr. Substanz gaben 0,1290 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0758 gr. Ba.

II. 0,3238 gr. lufttrockner Substanz verloren bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0544 gr. H_2O.
0,2694 gr. Substanz gaben 0,1370 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0805 gr. Ba.

III. 0,2470 gr. lufttrockner Substanz lieferten bei 20,0° C. und 760,7 mm. Barometerstand 15,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden		
$(C_5 H_6 O_2 N)_2 Ba + C_5 H_7 O_2 N + 5^1/_2 H_2O = 573$	I.	II.	III.
H_2O % = 17,28	16,68	16,80	
Ba % = 23,91	25,05	24,87	
N % = 7,33			7,22

3. Das neutrale Silbersalz. $C_5 H_6 O_2 N Ag$.

Es wird erhalten, wenn man die durch Ammoniak neutralisierte, wässrig-alkoholische Lösung des Dimethylisoxazolons mit Silbernitrat versetzt. Hierbei scheidet es sich als ein zuerst käsiger, nach kurzer Zeit krystallinischer Niederschlag aus, der getrocknet von Wasser, Alkohol und Aether nicht von

Ammoniak leicht gelöst wird. Gegen Licht ist diese Verbindung stärker empfindlich als das saure Salz. Bei 218° C. scheint sie unter Zersetzung zu schmelzen. Aus den übereinstimmenden Zahlen der Analysen lässt sich, wenn schon sie mit den berechneten Werthen differieren, mit genügender Sicherheit die Zusammensetzung des Salzes ersehen.

I. 0,3806 gr. bei 105° C. getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1781 gr. Ag.

II. 0,3224 gr. bei 105° C. getrockneter Substanz gaben 0,1995 gr. Ag Cl, entsprechend 0,1502 gr. Ag.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5 H_6 O_2 N Ag = 220$	I.	II.
Ag % = 49,09	46,78	46,59

4. Das saure Silbersalz. $C_5 H_6 O_2 N Ag + C_5 H_7 O_2 N$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn die nicht vorher neutralisierte wässrig-alkoholische Lösung des Dimethylisoxazolons mit Silbernitrat versetzt wird. Zuerst fällt nur wenig aus; verdampft man aber, nach dem Abfiltrieren des ersten Niederschlages, den überschüssigen Alkohol auf dem Wasserbade, so scheidet sich die saure Verbindung nach dem Erkalten als gross-krystallinische Masse ab, die nach dem Trocknen an der Luft in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Von Ammoniak wird sie gelöst. Das Salz ist sehr beständig gegen Licht; erst nach mehrtägigen Liegen am Lichte konnte eine geringe Dunkelfärbung wahrgenommen werden. Es schmilzt bei 197° C.

I. 0,3693 gr. luftrockner Substanz gaben 0,1548 gr. Ag. Cl, entsprechend 0,1165 gr. Ag.

II. 0,3012 gr. trockner Substanz gaben 0,1265 gr. Ag. Cl. entsprechend 0,0952 gr. Ag.

III. 0,3796 gr. trockner Substanz gaben 0,1624 gr. Ag. Cl, entsprechend 0,1223 gr. Ag.

IV. 0,2462 gr. trockner Substanz gaben 0,3178 gr. CO_2, entsprechend 0,0867 gr. C. und 0,0911 gr. $H_2 O$, entsprechend 0,0101 gr. H.

V. 0,2495 gr. trockner Substanz gaben 0,3262 gr. CO_2, entsprechend 0,0890 gr. C. und 0,1019 gr. H_2O, entsprechend 0,0113 gr. H.

VI. 0,2562 gr. trockner Substanz lieferten bei 20,0° C. und 761,4 mm. Barometerstand 18,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden					
$C_5H_6O_2NAg + C_5H_7O_2N = 333$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$Ag\,\% = 32{,}43$	31,55	31,61	32,21			
$C\,\% = 36{,}04$				35,22	35,67	
$H\,\% = 3{,}90$				4,10	4,53	
$N\,\% = 8{,}41$						8,32

IV.

Ueber das Methyl-aethylisoxazolon.

Das Methyl-aethylisoxazolon ist bisher noch nicht dargestellt worden. Es wird in ähnlicher Weise wie das Dimethylisoxazolon, nach folgendem Verfahren aus Hydroxylamin und Aethylacetessigester erhalten: Man neutralisiert in einer guten Kältemischung 2,2 gr. Hydroxylaminchlorhydrat durch 1,3 gr. gelöstes Natriumhydroxyd und fügt darauf noch die gleiche Menge Natriumhydroxyd hinzu. Jetzt wird das Gemisch mit 5 gr. Aethylacetessigester ohne Kühlung kräftig geschüttelt, bis unter spontaner Temperaturzunahme Lösung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen wird das Ganze in einer Kältemischung mit 10 ccm. conc. Salzsäure versetzt. Von dem ausgeschiedenen Chlornatrium wird abfiltriert und das Filtrat zwei Stunden stehen gelassen. In dieser Zeit trübt es sich, ohne dass Oeltropfen ausgeschieden werden. Nun stellt man es in eine gute Kältemischung, wobei innerhalb 5—6 Stunden das als Trübung ausgeschiedene Oel fest wird. Die Flocken werden schnell abfiltriert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, um dann

schnell auf Thonteller gestrichen zu werden, in die sich das noch anhaftende Oel einzieht, so dass nach dem Trocknen eine weisse Krystallmasse übrig bleibt. Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das gereinigte Product schmilzt bei 50° C. und hat einen schwachen, angenehm aromatischen Geruch. Die Analyse bestätigte die Reinheit des Methyl-aethylisoxazolons.

I. 0,1769 gr. Substanz gaben 0,3673 gr. CO_2, entsprechend 0,1002 gr. C. und 0,1181 gr. H_2O, entsprechend 0,0131 gr. H.

II. 0,1922 gr. Substanz lieferten bei 18,5° C und 756,0 mm. Barometerstand 18,5 ccm. Stickgas.

Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_9O_2N = 124$	I.	II.
$C^0/_0 = 56,69$	56,63	
$H^0/_0 = 7,09$	7,41	
$N^0/_0 = 11,03$		10,93

Wendet man anstatt 10 ccm. conc. Salzsäure die doppelte Menge an, so trübt sich das Filtrat nicht, sondern es scheidet nach 4 - 5 Tagen eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle ab.

Hat sich eine zu grosse Menge Oel ausgeschieden, so wird dieses selbst in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether nicht fest. Es verdickt sich dabei nur zu einer grünrot flueriscierenden klebrigen Masse, die nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder dünnflüssig wird und nach Geruch und Aussehen dem Zuckersyrup sehr ähnlich ist.

Das Methyl-aethylisoxazolon krystallisiert in weissen Nadeln oder Prismen; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rot-braune Färbung. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Petrolaether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Anilin, Alkalien und Alkalicarbonaten. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Mineralsäuren gefällt. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht mit stark saurer Reaction; beim Abkühlen der Lösung mit kaltem Wasser scheidet es sich zuerst als Oel ab, das erst durch Eiskühlung fest wird. Es bildet kein oder nur ein äusserst unbeständiges, nicht fassbares

Ammoniumsalz; denn löst man Methyl-aethylisoxazolon in conc. Ammoniak, so hinterbleibt nach dem Abdunsten ein Körper, der sich genau wie das unveränderte Isoxazolon verhält.

Metallsalze.

1. Das Baryumsalz. $(C_6H_8O_2N)_2Ba.5^1/_2H_2O$.

Das Methyl-aethylisoxazolon zersetzt Baryumcarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch nicht in starkem Maasse. Eine lebhafte Kohlensäureentwicklung tritt erst beim Erwärmen des unter Zusatz von Wasser und wenig Alkohol gut verriebenen Gemisches ein. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Verdunsten im Vacuumexsiccator das Baryumsalz zuerst in Nadeln aus, bis schliesslich das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Das Salz ist in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaction löslich; von Aether wird es nicht aufgenommen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verliert es bei 110° C. unter Aufschäumen sein Krystallwasser.

Es enthält $5^1/_2$ Moleküle Wasser.

I. 0,3140 gr. Substanz verloren bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0640 gr. H_2O.

0,2500 gr. trockner Substanz gaben 0,1464 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,08608 gr. Ba.

II. 0,2576 gr. Substanz verloren bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,0526 gr. H_2O.

0,2050 gr. trockner Substanz gaben 0,1201 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0706 gr. Ba.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_6H_8O_2N)_2Ba.+5^1/_2H_2O = 389$	I.	II.
Ba % = 28,07	27,42	27,41
H_2O % = 20,29	20,38	20,42

2. Das saure Silbersalz. $C_6H_8O_2NAg + C_6HgO_2N$.

Fügt man zu der wässrig-alkoholischen Lösung des Isoxazolons Silbernitratlösung, so erhält man einen zuerst käsigen,

nach kurzer Zeit krystallinischen Niederschlag von saurem Silbersalz. Es ist in Ammoniak leicht, in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich und schmilzt bei 154° C.

0,2996 gr. Substanz, bei 105° getrocknet, hinterliessen nach dem Glühen 0,0904 gr. Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_6 H_8 O_2 N Ag + C_6 H_9 O_2 N = 361$	
$Ag\ ^0/_0 = 29{,}91$	30,17.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Volhard an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Thesen:

1. Sauerstoff ist zuweilen vierwertig.

2. Dem Isatin kommt die Constitution eines Lactams, nicht die eines Lactims zu.

3. Den Salzen und Estern des Methylisoxazolons liegt das Methylisoxazolon zu Grunde und nicht die Isonitroso-buttersäure.

Vita.

Natus sum, Rudolfus Uhlenhuth, die VII. a. Id Jun. anni MDCCCLXX in urbe Tanglim, quae sita est in Pomerania provincia, patre Eduardo, matre Maria, e gente Proehle, quam mortuam adhuc per novem annos lugeo.

Primis litterarum elementis imbutus gymnasium Quedlinburgense frequentavi. Testimonium maturitatis adeptus rerum naturalium studiis me dedi, imprimis chemicis. Quam ob rem Halas me contuli, qua in urbe per tres annos virorum doctissimorum collegiis et exercitationibus interfui.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Baumert, Cantor, Doebner, Dorn, H. Erdmann, v. Fritsch, Haym, Kirchhoff, Kraus, v. Liszt, Luedecke, Robert, Stammler, Vaihinger, Volhard.

Quibus, cum omnibus his viris optime de me meritis, tum professori Volhard, cuius exercitationibus per quinque semestria interfui, gratias ago quam maximas.